

**Method for the preparation of mixtures of mono- and oligomers of carbohydrate esters, mixtures of carbohydrate esters so obtained and their use.**

Patent Number: ☐ EP0268974, A3, B1  
Publication date: 1988-06-01  
Inventor(s): LAWSON CHRISTOPHER JOHN; SCHLINGMANN MERTEN DR; RENG ALWIN;  
DEGER HANS-MATTHIAS DR; FRITSCHÉ-LANG WOLFRAM DR  
Applicant(s): HOECHST AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE3639878  
Application Number: EP19870116918 19871117  
Priority Number (s): DE19863639878 19861121  
IPC Classification: B01F17/00; C07H13/06  
EC Classification: A23G1/00, A23G1/00K, A23L1/308, C07H13/06, C07H15/06  
Equivalents: DK610887, ☐ JP63165393  
Cited patent(s): FR2205504; US3551464

**Abstract**

The method entails reacting carbohydrates with saturated fatty acids and/or ester-forming derivatives of fatty acids in liquid hydrogen fluoride, which is simultaneously used as solvent and is removed by distillation at the end of the reaction. The mixtures of carbohydrate esters are used as surfactants or fat substitutes.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑤ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑨ 公開特許公報 (A)

昭63-165393

⑥ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)7月8日

C 07 H 1/00  
A 23 L 1/29  
A 61 K 7/00

7138-4C

6840-4B

7306-4C

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

③ 発明の名称 モノー及びオリゴマー炭水化物エステルから成る混合物の製造方法  
及び得られた混合物の使用方法

⑦ 特 願 昭62-292241

⑧ 出 願 昭62(1987)11月20日

優先権主張 ⑨ 1986年11月21日 ⑩ 西ドイツ (D E) ⑪ P3639878.0

② 発 明 者 ハンス・マツトヒアス ドイツ連邦共和国、ホーフハイム・アム・クヌース、ア  
ム・ラインガウエル・ウエーク、8  
③ 発 明 者 ウォルフガング・フリ ドイツ連邦共和国、ベンスハイム、レーンストラッセ、7  
テューラング  
④ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地  
ゲゼルシャフト 無し)  
⑤ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

モノー及びオリゴマー炭水化物エステルから  
成る混合物の製造方法及び得られた混合物の  
使用方法

## 2. 特許請求の範囲

- 1) 炭水化物と、脂肪酸、その無水物、そのハ  
ロゲン化及びそのエステルより成る群から選  
ばれた飽和脂肪酸成分少なくとも1個とを反  
応させてモノー及びオリゴマー炭水化物エス  
テルから成る混合物を製造するにあたり、こ  
の反応を反応媒体及び溶剤として液状フッ化  
水素中で実施し、次いでフッ化水素を留去す  
ることを特徴とする、上記混合物の製造方法。
- 2) 反応を少なくとも $-40^{\circ}\text{C}$ 〜 $+30^{\circ}\text{C}$ で、  
好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ 〜 $+60^{\circ}\text{C}$ で、特に $0^{\circ}\text{C}$ 〜  
 $+40^{\circ}\text{C}$ の温度で実施し、この際反応時間は  
一般に10分〜6時間、好ましくは30分〜  
3時間、特に1〜2時間であり、但しフッ化  
水素を留去するための時間は算入されない特

許請求の範囲第1項記載の方法。

- 3) フッ化水素溶液中の炭水化物及び脂肪酸成  
分の全量は、フッ化水素溶液に対して10〜  
80、好ましくは25〜85重量%である特  
許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。
- 4) 炭水化物と脂肪酸成分とのモル割合は少な  
くとも1:5及び精々10:1である特許請  
求の範囲第1項ないし第3項のいずれかの方  
法。
- 5) 脂肪酸成分はC-原子数8〜22、好まし  
くは12〜18の鎖長を有し、線状又は分枝  
状、好ましくは偶数であり、脂肪酸エステル  
のアルコール成分はC-原子を3個まで有す  
る一価のアルコール又はグリセリンである特  
許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか  
の方法。
- 6) 炭水化物はアルドヘキソース又はこれから  
由来するオリゴマー又は多糖類、好ましくはガ  
ラクトース、マンノース、グルコース又はこ  
れから由来するオリゴマー又は多糖類並びにそ

## 特開昭63-165393(2)

の図形の乾燥粉末混合物又は炭水化物 — これはこのアルドヘキソースを構成成分として含有する —、好ましくはショ糖、又はゲトース、好ましくはフルクトースである特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかの方法。

7) 目的生成物をフッ化水素の留去後、適当な溶剤に溶解し、適当なイオン交換体又は水酸化カルシウム又は炭酸カルシウムを加え、固体を分離し、次いで機械によって溶剤を除去するか又は適当な沈殿剤の添加によって沈殿させ、液相を分離し、次いで有機に過剰の脂肪酸をクロマトグラフィーによって分離する様にして調製する特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかの方法。

8) 炭水化物と、脂肪酸、その細水物、そのハロゲン化及びそのエステルより成る群から選ばれた飽和脂肪酸成分少なくとも1個とを反応させてモノ-及びオリゴマー炭水化物エステルから成る混合物を製造するに当たり、こ

の反応を反応媒体及び溶剤として液状フッ化水素中で実施し、次いでフッ化水素を留去することによって得られた上記モノ-及びオリゴマー炭水化物エステルから成る混合物を界面活性剤として使用する方法。

9) 上記混合物を脂肪代用物として使用する方法。

10) 上記混合物をO/W-エマルジョンの製造に乳化及び(又は)共乳化作用を有する増粘剤として使用する方法。

## 2. 発明の詳細な説明

本発明は、炭水化物と飽和脂肪酸及び(又は)脂肪酸のエステル形成誘導体とを液状フッ化水素 — これを同時に溶剤として使用し、反応終了時に留去する — 中で反応させることによって、モノ-及びオリゴマー炭水化物エステルから成る混合物を製造する方法に関する。本発明はまたこの様にして製造された新規炭水化物エステル混合物並びにこれを界面活性剤又は脂肪代用物として使用する方法に関する。

炭水化物のエステル化を酸又は塩基の触媒作用下に行うことは公知である。しかしこの反応は種々の問題をもたらす。

塩基、たとえばナトリウムメタノラートの存在下に次の様な炭水化物しかエステル化することができない。これらは還元性質を有しない炭水化物(たとえばショ糖又はトレハロース)又は還元末端基が保護又は除去された炭水化物誘導体、たとえばα-グリコシド、たとえばα-メチルグルコシド又はラクタトール等々である。この場合アシル化に対して一般にエステル交換条件が適用される。すなわち炭水化物と脂肪酸エステルとの混合物から高い温度及び減圧の使用下にアシル化剤の易揮発性アルコール成分(大部分がメタノール又はエタノール)を蒸出する(Ullmann's Enzyklopedie der techn. Chemie, 第4版、第22巻、第495頁以下参照、1962)。しかしこの様な厳しい条件(100-150℃)下で還元炭水化物を著しい程度でカラメル化又は分解する。非還元炭水化物それ自体は明らかに暗

色を呈するので、分解された生成物をのちに多くの費用をかけて後処理の際に再び除去しなければならない。反応自体を閉鎖の様に溶剤不含有及び不活性溶剤中で実施することができる。溶剤不含有反応、すなわち熔融状態での反応は高められた温度を必要とする。これは無視できない範囲でカラメル化及び分解を生じる。不活性溶剤を使用する場合、反応成分の種々の極性に適すべき一般に多極性-非プロトン性溶剤しか使用できない。それらはたとえばジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPT)、ピリジン等々である。これは毒物学的に危険であり、特に残留物の問題をもたらす。

米国特許第 8,551,494 号明細書中に多価アルコールと脂肪酸とのエステル化法が記載されている。それは液状フッ化水素を溶剤及び触媒として並びに水縮合媒体として使用しなければならない。上記特許によれば、種々の多価アルコール(グリセリン、トリノチロールプロパノール

特開昭63-165393 (3)

ル等)と飽和脂肪酸又はオレイン酸又はそのエステルを反応させて主にモノエステルを含有する生成物となす。

更に酸の作用下でグリコシド結合は不安定であるので、<sup>2</sup>又はオリゴ糖の使用に際してグリコシド結合の開裂及びこれから生じる二次生成物を常に考慮しなければならぬことが知られている。

またフッ化水素がすべての種類の炭水化物(たとえばセルロース)に対して及び長鎖脂肪酸に対して優れた溶剤であることも公知である。この媒体中で炭水化物、たとえばグルコースを対応するC-1-フルオリドに変える。<sup>3</sup>のフルオリドは使用される条件によりそのまま単離する又はオリゴ糖に変えることができる(逆縮合又はレバーシオン)。(Dofay, Gado<sup>2</sup>及び Podersen, Carbohydr. Res. 第10巻(1982)、第217頁-第227頁参照)。カルボン酸<sup>4</sup>はフッ化水素の存在下に炭水化物フルオリドに変えられる。

したがって本発明は、還元炭水化物又は非還元炭水化物と1又は数種の、線状又は分枝状アルキル鎖中でC-原子の数が種々の飽和脂肪酸及び(又は)脂肪酸無水物及び(又は)脂肪酸ハロゲン及び(又は)脂肪酸エステルとの反応によってモノ-及びオリゴ-炭水化物エステルから成る混合物を製造するにあたり、この反応を反応媒体及び溶剤として液状フッ化水素中で実施し、次いでフッ化水素を留去することを特徴とする、上記混合物の製造方法に関する。

この反応でモノ-及びオリゴ-炭水化物エステルを含有する生成物混合物を生じる。この場合エステルは種々の長さのアルキル鎖を有する脂肪酸エステルからも生じることができる。

本発明は同様に本発明による方法によって得られる新規生成物混合物にも関する。これはその組成に対応して、界面活性剤として及びたとえば食品業界に於ける脂肪代用物として使用することができる。

本発明による方法に於て、反応成分を脱水剤

ポリアルコールのエステル化(米国特許第3,551,464号明細書)及び炭水化物の溶解の特徴は液状フッ化水素中平衡状態にあることであり、その状態は種々のファクター、たとえば濃度、温度、反応成分のモル割合に依存する。

本発明によれば炭水化物と飽和脂肪酸及び(又は)その誘導体とを液状フッ化水素中で反応させる。

文献から明らかを採に(上記引用文中に、Dofay等)、グルコースのフッ素化又はでんぷんのヒドロフルオロリシス(Hydrofluorolysis)が極めて急速の反応であると証明されているので、エステル化及びリバーシオン(逆縮合)の2つの平衡反応のうち後者が著しくより好都合に行われることが期待されていた。

本発明者は、驚くべきことに本発明による反応媒体中で大体に於てエステル化の平衡状態が逆縮合より先に生じるので、この方法でモノ-及びオリゴ炭水化物エステルの混合物を製造することができることを見出した。

としても作用する液状フッ化水素中に溶解し、少なくとも-40℃、好ましくは少なくとも-20℃、特に少なくとも0℃、精々しかも+80℃、好ましくは精々+60℃、特に精々+40℃の温度で反応させる。反応時間は少なくとも10分、好ましくは少なくとも80分、特に少なくとも1時間である。しかし、6時間、好ましくは8時間、特に2時間の反応時間を越えてはならない。この際フッ化水素の留去のための時間は算入されない。

本発明による処理によって、エステル化は均一相中でかつ穏やかな条件下に進行することができる。

炭水化物として本発明によるアルドヘキソース、好ましくはガラクトース又はマンノース、特にグルコース及びこれから由来するオリゴ-及び多糖類並びに特にその固形の乾燥粉末混合物を使用することができる。セルロース又はでんぷんも原料として適当である。更に本発明による方法に対してオリゴ-及び重合炭水化物も

## 特開昭63-165393 (4)

通し、これはアルドヘキソース、たとえばシロ糖を媒体として含有する。クトヘキソース、たとえばD-フルクトースをフッ化水素中で反応してオリゴフルクトサンを生じるのではなく、ピラノイド及びフラノイド部分-構造から成る非還元ジアンヒドロ-ジフルクトシド-アノマー混合物を生じる(デフアイエ、ガデレ及びベダーゼン、Carbohydr. Res. 第186巻、(1985)、第58頁-第63頁参照)。しかしこれはそれ自体本発明による方法によって同様に環状フッ化水素中でエステル化して、新規生成物に交換することができる。

本発明による生成物を製造するための脂肪酸として、線状又は分枝状飽和モノカルボン酸を使用する。2又は数種の種々のモノカルボン酸も使用することができる。これは相互に異なる長さのアルキル基(炭素鎖)を有する又は同一のC-原子数の場合その分枝の種類が異なる。

したがって本発明によれば、炭水化物と

a) モノカルボン酸1個のみ又は

b) その分枝の種類が異なるが、同一のC-原子を有するモノカルボン酸少なくとも2個又は

c) アルキル鎖のC-原子数が異なるモノカルボン酸少なくとも2個又は

d) アルキル鎖のC-原子数及びその分枝の種類が異なるモノカルボン酸少なくとも2個とを

反応させることができる。モノカルボン酸のアルキル鎖は数回分枝していてもよい。

更に脂肪酸-エステル、好ましくはグリセリン又は昇降性低級アルコール——これはC-原子を8個まで有するもの、すなわちメタノール、エタノール、n-プロパノール又はi-プロパノール——並びに酸ハログニド、特に酸クロリド又は酸無水物も使用することができる。C-原子数6~22の鎖長を有する脂肪酸及び(又は)脂肪酸エステル及び(又は)脂肪酸ハログニド及び(又は)脂肪酸無水物、特にC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-鎖を有するものを使用するのが好ましい。そ

の生物学的相容性に基つき、偶数の炭素原子数を有するものが特に好ましい。エステルの場合、反応をエステル交換として記載することができる。

使用される反応成分のモル割合(炭水化物:脂肪酸)は本発明でされる様に生成物のエステル化度を特定するばかりでなく、炭水化物-組成、すなわち炭水化物-基本骨格のオリゴマー化度(DP)を調節する。得られた生成物の検査は、たとえばグルコース/ステアリン酸-割合1:5を使用した場合高アシル化されたオリゴ糖を生じるのではなく、過アシル化された一、二-及び三糖類から成る混合物を生じることを示す。原料割合1:1の場合、部分的にアシル化された、平均オリゴマー化度(DP)8-10を有するオリゴ糖が見い出される。一方割合10:1の場合、単糖類のみアシル化しか有しない多糖類混合物を形成する。

本発明によれば、使用される反応成分のモル割合(炭水化物:脂肪酸)は10:1ないし

1:5の間を変動することができる。この制限された割合の上限及び下限の外であってもよい。1:5以上に脂肪酸割合を増加しても、<sup>10</sup>は、<sup>10</sup>新しい変化は得られない。というのは存在するヒドロキシル基の可能なエステル化に対する化学量論的限界が達成されているからである。

本発明による方法を次の様に実施するのが有利である:

1. 適当に選定された原料(炭水化物及び脂肪酸又は脂肪酸誘導体の種類並びに反応成分のモル割合)を環状フッ化水素中に有する溶液の製造。この場合原料の全濃度はフッ化水素溶液に対して10-90重量%、好ましくは25-85重量%である。
2. 少なくとも10分間及び精々6時間の反応時間の維持。その際温度は少なくとも-40℃、しかし精々80℃である。上記反応時間及び-温度は場合によりこれ以上及びこれ以下であってよい基準値である。
3. フッ化水素を、場合により減圧下で後液-

特開昭63-165393 (5)

又はキャリアーガスの存在又は不在下に除去。  
その際フッ化水素を冷却された受器中に再使用のために集める。

次いで反応生成物の後処理のために、生成物の組成に応じて次の別の反応段階又は数種を行う：

4. 残存する固形の、ほとんど容易に熔融する残留物を適当な溶剤、一般に  $H_2O$ 、特別な場合 DMF 又はジオキサンで処理。次いで残留物中に含まれる量のフッ化水素の中和及び除去のために、たとえば適当なイオン交換体を又は水酸化カルシウム又は炭酸カルシウムを加える。次いでこの溶液から形成されたフッ化カルシウムを分離、たとえば除去又は遠心分離する。
5. 溶液から生成物を、反応蒸発器又は薄膜蒸発器を用いて減圧下で溶液を蒸発して、場合により反応生成物を適する沈殿剤で沈殿させ、次いで沈殿を濾過して得る。沈殿剤として好ましくはアセトン、エーテル又はヘキサンが

挙げられる。

6. 場合ににより未反応脂肪酸の除去のために、クロマトグラフィー分離。

クロマトグラフィー分離によって — 特に食品業界での使用に対して — 遊離の脂肪酸含有率を 0.1 — 2.0 % 以下に下げることができる。

本発明による方法に於いて、先ず液状フッ化水素中に反応生成物を有する発明ないし習知色溶液が得られる。反応生成物の単離のために、フッ化水素を最も簡単に蒸留によって、好ましくはできるだけ除去する。フッ化水素の除去の後、大部分容易に熔融し、増大する脂肪酸鎖を有する、強く着色した固形残留物が残存する。これはエステル化度によって水性又はアセトン溶液中で炭酸カルシウムで中和することができる。例外的には、すなわち水溶性炭水化物エステルの取得のためには、DMF 又はその他の双極性-非プロトン性溶剤を後処理に附して使用しなければならない。

本法に従って製造される生成物は無色又は黄

い希黄色粉末又はロウとして又はシロップとして得られる。不溶性フッ化カルシウムとしての沈殿及び(又は)有効なイオン交換体の使用によって、生成物中の残存フッ素含有量(主に  $CF_2$  として存在する。)を 20 ppm 以下の値に減らすことができる。

本発明により製造された生成物を、種々の方法の使用によってその構造及び組成に関して調べることができる。特性を調べるために、脂肪分析に関して公知の荷有値測定が適当である(食品化学のハンドブック、第4巻、第551頁以下参照、スプリングー出版1969年)。特に酸数、ヒドロキシル数及びけん化数の測定は本発明による生成物に対して使用されている。しかしけん化数の測定又はエステルの当量の測定に、元素分析の元素は必要である。

他の分析法としてガスクロマトグラフィーを使用することができる。これによって特に低いオリゴマー化度又は低いエステル化度の場合、その組成に関する情報を得ることができる。

逆-反応の程度に関する証明は、試料の炭水素化及びエステル基のアルカリ性加水分解の後遊離した炭水化物を適当な方法、たとえば高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析することによって得られる。グルコースとステアリン酸との反応によって得られた生成物の検査から、反応成分に於ける脂肪酸割合の増加によって生成物中のオリゴマー化度の減少を招くことが分る。

NMR-スペクトル検査( $^1H$ 及び $^{13}C$ )は生成物の不均一な組成のために、モノ-又はオリゴマー炭水化物単位及びその結合の種類並びにモノ-又は高級エステルのその割合の形成可能性に関して付加的な解釈の可能性を~~生じ~~解さない。

更に本発明はモノ-及びオリゴマー炭水化物エステルを界面活性化合物として使用することに関する。対応する使用範囲は使用される炭水化物の種類に、特にエステル化の度合に等しく依存する。したがってモノ-及びオリゴマー炭水化物エステルから成る本発明による混合物は

## 特開昭63-165393 (6)

水溶性（親水性）又は脂溶性（親油性）であることができる、したがって泡形成又は粘稠性質及び乳化特性を有することができる。本発明による生成物混合物の親油性又は親水性に対する大まかな測定としてヒドロキシル数を使用することができる。この場合約 200 - 250 以上の値（使用された脂肪酸及びオリゴマー化度に基づく）は親水性質を有する生成物に相当し、一方 200 - 250 以下の値で親油性生成物が存在する。この生成物性質によって使用領域は化粧品及び工業分野である。また適する組成及びそれに関連する生理学的容認性においては食品工業の目的、たとえば脂肪代用物としての使用可能性が得られる。特にモノ-及びオリゴマー炭水化物から成る又は高エステル化度を有する過アルキル化された混合物が適当である。後者の使用に於て食品中に含有される脂肪を本発明による生成物で完全に代えた選択された食品の場合、生成物中に含有される炭水化物成分が脂肪成分に比してより低いカロリー値を有すると

いうことだけでカロリーの節約を生じる（例 14、表 1/2）。

同様に本発明による生成物混合物の場合に存在する高い生物学的分解性は有益である。たとえばこれは食品業界で公認されたエメタル、たとえばソルビタンエステル又はシロ糖エステルに対しても知られている。本発明による生成物混合物のこの性質は、結局その本来の生成物との関係から生じる。したがってたとえば生成物混合物は整数の炭素原子数を有する脂肪酸を使用する場合専ら天然に生じる成分から構成される。これは特に化粧品用調製物中での使用に重要である。というのはその調製物中でいわゆる本来の特性は増大する程度で生じるからである。本発明による生成物混合物はその乳化又は共乳化作用に基き特に特異的使用技術上の性質を有する化粧料用及び医薬用エマルジョンの製造に適する。公知方法で凝状及びクリーム状 O/W-エマルジョン（油/水-エマルジョン）を形成する。本発明による生成物混合物の添加

によって更に O/W-エマルジョンの物理的貯蔵安定性も改良される。すなわち記載された成形物は 2 ヶ月以上、貯蔵温度 + 45°C で安定性を有する。通常の使用される乳化剤及び増粘剤に反して、本発明による生成物混合物は化粧料用調製物中に使用される油-及び脂肪成分、たとえばパラフィン油、トリグリセリド等々に対する代用物として使用することができる。本発明による生成物混合物の特別な利点は天然物を基体とする通常のトリグリセリドに比較してその酸化安定性である。対応する完成成形物は空中酸素の存在下に安定であり、比較的長い貯蔵期間又は使用後不快な酸敗した臭気を有しないということが實際上重要である。

この本発明による生成物混合物の使用に於けるその他の利点は、その二官能性性質、すなわち同時にその脂肪及び乳化作用である。これは通常必要を乳化剤の節約又は減少を生じる。というのは本発明による生成物混合物はすでに喚起乳化作用を有しているからである。この二官

能性性質（1 つ化合物中に 2 つ）によって本発明による生成物混合物を使用する場合、皮膚に塗布する化粧料用又は医薬用調製物の形で付加的な界面活性物質による皮膚への刺激を減少することができる。本発明による生成物混合物の場合加工によるテストエマルジョンの製造を例 14 に記載する。しかしこの例は単に特許を示したにすぎない。その細安定化に対する若しいパラメーター、すなわちエマルジョンの粘度は使用エマルジョン中の粘度の増加である。たとえばこのパラメーターは上記例中で観察することができる。

同様に更に詳細な説明に役立つ例 15 中に化粧料用又は医薬用スキャンターに対する O/W-エマルジョンの製造に本発明による生成物混合物の使用を記載する。

したがって本発明は O/W-エマルジョンの製造のための乳化又は共乳化作用を有する新規増粘剤に関する。生成物混合物は天然の炭水化物と天然の脂肪酸との反応によって合成できるの

## 特開昭63-165393 (7)

で、得られた生成物混合物は特に化粧品用及び医薬用O/W-エマルジョンの製造に適する。この場合これは本発明による生成物混合物を調製物全体に対して0.1～5重量%の量で、好ましくは0.5～8重量%の量で含有する。

本発明を次の例によって詳述する。例中“減圧”なる概念は常に水素ポンプ減圧を意味する。

## 例1

反応を850ml丸底フラスコ、50cm-塔（充填物不含有）、蒸留頭部、リービッヒ冷却器（空気が冷却で十分）、減圧アダプター及び（-60℃に冷却された）650ml受器から成るポリテトラフルオロエチレン（PTFE）蒸留装置中で実施する。

予め存在し、0℃に予め冷却された、液状フッ化水素（855g）に、攪拌下水不含有グルコース76.1g及びステアリン酸76.1g（モル比1.58：1）を加え、混合物を1時間20℃で攪拌する（磁気攪拌器）。50～60℃に加熱及び攪拌下で、徐々に下降する圧でフッ化水素

を留去し、主要部分を十分な水流ポンプ減圧で留去する。1.5～2.5時間後、使用されたフッ化水素の約99～95%を除去する。ロウ状のローズ色に显色した残留物が得られる。これを70℃に加熱された水400ml中に取り、氷上に追加して再び固化し、室温で吸引し取りする。固体をアセトン1.5l中に溶解し、固形の炭酸カルシウム100gと共に中性反応になるまで逐次加熱する（1～2時間）、次いで沈殿したフッ化カルシウムを除去し、溶液を減圧蒸発する。無色のロウ状固体95.2gが得られる。

融点範囲：58.0～60.5℃

表面張力： $\sigma=56.0 \text{ dyn/cm}(\text{H}_2\text{O} \text{ 中で} 1\%)$

OH-数：186

酸数：50

けん化数の測定のために、生成物の10g-試料をエタノール200ml中に溶解し、ラノニツケル触媒1gを用いて100℃及び水素圧100barで一晩オートクレーブ中で水素化する。無色固体が定量的収率で得られる。

融点範囲：65～68℃

OH-数：157

酸数：44

けん化数：124

## 例2

例1に従って、水不含有グルコース25.1g及びステアリン酸125.5g（モル割合1：3.17）を予め存在する液状フッ化水素850g中に溶解し、1時間25℃で保つ。例1に記載した後処理の後、無色固形生成物121.5gが得られる。

融点範囲：54～55℃

OH-数：122

酸数：160

けん化数の測定のために、例1に記載した様に接触水素化する。

融点範囲：52.0～55.5℃

OH-数：295

酸数：157

けん化数：111

## 例3

例1に従って水不含有グルコース25.8g、ミリスチン酸25.8g、パルミチン酸25.2g及びステアリン酸25.3g（モル割合1.27：1：0.89：0.80）を予め存在する液状フッ化水素286g中に溶解し、1時間25℃で攪拌する。例1に記載された後処理の後、淡い黄色及び粘性の固形生成物78.5gが得られる。

融点範囲：45～47℃

けん化数の測定のために、例1に記載した様に接触水素化する。

けん化数：108

## 例4

例1に記載した装置で、水不含有グルコース95.6g及びラウリン酸53.1g（モル割合2：1）を予め存在する液状フッ化水素247g中に溶解し、1時間25℃で保つ。例1に記載した後処理とは異なり、フッ化水素の著しい蒸留により除去した後、残留物を約70℃の熱水中に取り、炭酸カルシウムで中和し（極めて強く



## 特開昭63-165393(8)

泡立つ)、混合物全体を真空乾燥する。固形生成物をジメチルホルムアミド2gと共に攪拌し、不溶性カルシウム塩を濾過し、母液を薄層蒸発器で濃縮し、アセトン1gで洗脱させ、次いで洗脱生成物をもう一度アセトンで十分に洗滌する。無色固体97.6gが得られる。

融点範囲: 187-189℃

OH-数: 535

酸数: 10

けん化数の測定のために、例1に記載した様に接触水素化する。

融点範囲: 138-142℃

OH-数: 613

酸数: 7

けん化数: 155

## 例5

例1に記載した装置で、水不含グルコース65.1g及びステアリン酸82.6g(モル割合3.16:1)を予め存在する液状フッ化水素228g中に溶解し、1時間25℃で攪拌する。

パルミチン酸60.3g(モル割合1:2.1)を予め存在する液状フッ化水素188g中に溶解し、1時間25℃で保つ。例1に記載した後処理の後、無色の粉末状固形生成物68.2gが得られる。

融点範囲: 52-54℃

OH-数: 107

酸数: 81

けん化数の測定のために、例1に記載した様に接触水素化する。

OH-数: 155

けん化数: 115

## 例7

例1に従って水不含グルコース59.5g及びラウリン酸89.2g(モル割合1:1.85)を予め存在する液状フッ化水素347g中に溶解し、1時間25℃で保つ。例5に記載した後処理の後、淡い帯黄色シロップ120.8gが得られる。

OH-数: 191

酸数: 89

例1に記載した後処理とは異なり、フッ化水素の若い蒸留による除去後、約80℃の熱いジメチルホルムアミドを加え、炭酸カルシウムで中和する。その後、DMF-溶液を薄層蒸発器で濃縮し、濃縮された溶液にアセトン1gを加え、洗脱生成物を吸引採取後再度十分にアセトンで洗滌し、乾燥する。無色粉末71.5gが得られる。

融点範囲: 98-100.5℃

OH-数: 450

酸数: 10

表面張力:  $\gamma = 40.6 \text{ dyn/cm (H}_2\text{O中1\%)}$

けん化数の測定のために、例1に記載した様に接触水素化する。無色のシロップが得られる。

OH-数: 220

酸数: 31

けん化数: 214

表面張力:  $\gamma = 37.8 \text{ dyn/cm (H}_2\text{O中1\%)}$

## 例6

例1に従って水不含グルコース20.1g及び

けん化数の測定のために、例1に記載した様に接触水素化する。淡い帯黄色シロップが得られる。

OH-数: 228

酸数: 85

けん化数: 263

## 例8

例1に従って、ショ糖95.5g及びステアリン酸79.4g(モル割合1:1)を予め存在する液状フッ化水素408g中に溶解し、1時間25℃で攪拌する。例1に記載した後処理の後、無色の粒状固体72.0gが得られる。

融点範囲: 68.5-65.0℃

OH-数: 122

酸数: 78

## 例9

例1とは異なり、先ずフルクトース137.1gを予め存在する液状フッ化水素820g中に溶解し、1時間、25℃で攪拌し、その後ステアリン酸210.6g(モル割合1:1)を加え、更にもう

## 特開昭63-165393 (9)

1 時間 25℃ で保つ。例 1 に記載した後処理の後、淡い帯黄色粒状固体 224.8 g が得られる。

融点範囲：60-62℃

OH-数：88

酸数：74

## 例 10

例 1 に従って水不溶グルコース 15.5 g 及びラウリン酸 34.5 g (モル割合 1:2) を予め存在する液状フッ化水素 500 ml 中に溶解し、1 時間 25℃ で保つ。例 1 に記載した後処理の後、淡い帯黄色の高粘性シロップ 358.7 g が得られる。

酸数：88

遊離脂肪酸の除去のために、生成物全部を 96:4:0.5 容量部のクロロホルム/アセトン/氷酢酸から成る混合物 300 ml 中に溶解し、シリカゲル (メルク社、シリカゲル 60、Cat. No. 7734) 上で展開剤としてクロロホルム/アセトン 96:4 (容量部) を用いてクロマトグラフィー分離する。酢酸不溶展開剤 10-14 g の添加後、ラウリン酸 182.8 g を回収する。

メタノール (1:1 容量部) に代え、これを約 6-8 倍添加した後蒸発した炭水化物エステル 135.6 g が得られる (減圧で蒸発後淡い帯黄色シロップとして)。

OH-数：167

酸数：59

## 例 12 (米国特許 3,551,464 号明細書に対する比較例)

例 1 に従ってグリセリン 38.2 g 及びステアリン酸 117.9 g (モル割合 1:1) を予め存在する液状フッ化水素 364 g 中に溶解し、1 時間 25℃ で攪拌する。例 1 に記載した後処理の後、無色シロップ 98.5 g が得られる。

OH-数：257

酸数：2

けん化数：88

表面張力： $\gamma = 45.7 \text{ dyn/cm (H}_2\text{O 中 1\%)}$

GC-分析による組成：モノグリセリド/ジグリセリド/トリグリセリド 45-65:23-31:0-30 重量%。

展開剤をアセトン/メタノール (1:1 容量部) に代えた後、これに約 5-8 倍添加した後炭水化物エステル 151.1 g が溶融する (減圧で蒸発後、淡い帯黄色シロップとして)。

OH-数：223

酸数：85

## 例 11

例 1 に従って、水不溶グルコース 115.4 g 及びラウリン酸 38.8 g (モル割合 1:3) を予め存在する液状フッ化水素 500 ml 中に溶解し、1 時間 25℃ で保つ。例 1 に記載した後処理の後、淡い帯黄色の高粘性シロップ 397.6 g が得られる。

遊離脂肪酸の除去のために、生成物全部をクロロホルム/アセトン/氷酢酸 96:4:0.5 容量部から成る混合物 800 ml 中に溶解し、シリカゲル (メルク社、シリカゲル 60、Cat. No. 7734) 上で展開剤としてクロロホルム/アセトン 96:4 (容量部) を用いてクロマトグラフィー分離する。この方法で過剰のラウリン酸を生成物から分離した後、展開剤をアセトン/

## 例 13

例 1 に従って水不溶グルコース 19.0 g 及びラウリン酸メチルエステル 45.8 g (モル割合 1:2) を予め存在する液状フッ化水素 150 ml 中に溶解し、1 時間 25℃ で攪拌する。例 1 に記載した後処理とは異なり、フッ化水素の薄い蒸気による除去の後熱水 250 ml 中に取り、水冷し、8 個メタレンクロリド 800 ml で抽出し、集められた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し、戸過し、戸液を減圧蒸発する。淡い帯黄色シロップ 52.2 g が得られる。これをカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開剤メタレンクロリド/アセトン 96:4 (容量部)) によって過剰のラウリン酸メチルエステルから精製する (81.1 g)。炭水化物エステル-生成物を展開剤としてアセトン/メタノール (1:1、容量部) で溶解する。淡い帯黄色の高粘性シロップ 15.5 g が得られる。

OH-数：222

酸数：85

特開昭63-165393(10)

## 例14(使用例)

チョコレートの製造を次の処理に従って行う。

|   |       |
|---|-------|
| 1) 砂糖粉末   | 47.6g |
| カカオ   | 38.0g |
| カカオバター代用物 <sup>※</sup> 例10又は11<br>からの本発明による脂肪代用物<br>(重量割合60:40) | 14.0g |
| レシチン  | 0.4g  |

から混合物を製造し、

- 2) 混合物を熔融し、
- 3) 27℃に冷却し、
- 4) 31℃に弱く加熱し、次いで
- 5) 直ちに型に注ぎ、冷却し、保存する。

あるいは粘性ペーストから出発することもできる。

これは次の様な組成を有する：

|   |       |
|---|-------|
| 1) 砂糖粉末   | 51.4g |
| カカオ   | 41.0g |
| カカオバター代用物 <sup>※</sup> 例10又は11からの本発明<br>による脂肪代用物(モル割合60:40) | 7.6g  |

表1 糖類物質のカロリーデータ

| 生成物の組成<br>(使用モル割合)            | カロリー含有量<br>[kcal/g] | カロリー含有量の<br>減少率 [%] |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| グルコース：ラウリン酸<br>(1:2)<br>(例10) | 7.87                | 18                  |
| グルコース：ラウリン酸<br>(1:3)<br>(例11) | 7.79                | 18                  |
| 純粋脂肪<br>(比較として)               | 9                   | 9                   |

表2 チョコレート中のカロリー低下

|  | 脂肪：脂肪代用物<br>(重量割合) | カロリー減少率<br>[%] |
|--|--------------------|----------------|
| 例10からの本発明による生<br>成物を有する、例14による<br>チョコレート | 60:40              | 4.6            |
| 例11からの本発明による生<br>成物を有する、例14による<br>チョコレート | 60:40              | 2.8            |
| 次の例からの生成物を有する<br>完全な脂肪代用物の理論値            |                    |                |
| a) 例10                                   | 0:100              | 10.0           |
| b) 例11                                   | 0:100              | 7.5            |
| 本発明による脂肪代用物未使用                           | 100:0              | 0.0            |

2-5) 上述の通り。

カカオバター代用物として <sup>コベイン</sup>Cobain <sup>α-イソ</sup>α-Iodera  
及び <sup>ヌカリン</sup>Nucalin を使用する。

表1及び2中にカロリー低下を示す。これは通常使用される脂肪の一部又は全部を本発明による生成物に代えることから算出することができる。

この際必ず本発明による物質が完全に物質代謝されるといふ前提から出発する。非物質代謝の場合、55%の最高カロリー節約を達成することができる。

## 例15(使用例)

テストエマルジョンを次の様に製造する：下記  
の量の商品名ホスタファート(Hostaphat)  
KW 840N(ヘキスト社製)<sup>\*</sup>及びパラフィン油-  
混合物を本発明による生成物混合物と一緒に  
80℃に加熱する。次いで同様に+60℃に加熱  
された水量を油-及び乳化剤-又は共乳化剤混  
合物中に混入し攪拌する。

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| ホスタファート KW 840N       | 5.0 重量部     |
| パラフィン油、高粘性            | 20.0 重量部    |
| 例3からの本発明による<br>生成物混合物 | 1.5 重量部     |
| 水                     | 全量100.0 重量部 |

<sup>\*</sup>ホスタファート KW 840Nはポリグリコールエーテル-  
-オ-リン酸エステルを含有する。次いで生じるエマルジョンを攪拌下に室温と  
なし、+20℃で24時間貯蔵後その性質を調

特開昭63-165393 (11)

べる。

回転粘度計〔ハンケ (Heake) RV 8、カールスルーエ (Karlsruhe)〕を用いて次の粘度を測定した：

本発明による生成物混合物不含エマルジョン：低い粘性  
エマルジョン+2%本発明による生成物混合物：2990 mPas  
エマルジョン+3%本発明による生成物混合物：3025 mPas  
エマルジョン+5%本発明による生成物混合物：4825 mPas

#### 例 1 G (使用例)

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| 例 1 又は 3 からの本発明による生成物混合物 | 0.5 重量部    |
| グリセリンモノステアレート            | 9.5 "      |
| パラフィン油 高粘度               | 16.0 "     |
| イソプロピルパルミタート             | 10.0 "     |
| パラ-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル      | 0.18 "     |
| パラ-ヒドロキシ安息香酸プロピルエステル     | 0.02 "     |
| 香油                       | 0.2 "      |
| 蒸留水                      | 全量 100.0 " |

上記エマルジョンの製造は本発明による生成物混合物をグリセリンモノステアレート、パラフィン油及びイソプロピルパルミタートと一緒に + 80℃ に加熱して行われる。次いで同一温

度の水を乳化剤及び油の熱い混合物中に混入し攪拌し、生じるエマルジョンを連続的攪拌下に冷却とする。

物理的貯蔵安定性の試験はエマルジョンを + 40℃ で、その上第二試験で + 45℃ で数週間貯蔵して行われる。

上記処理の後に形成された O/W-エマルジョンは 2ヶ月以上の上記試験器匠で貯蔵安定性を示す。すなわちこの時間の経過後、可視的かつ顕微鏡的に不安定な徴候は全く観察されない。

代理人 江崎光輝

代理人 江崎光史

#### 第 1 頁の続き

⑨ Int. Cl.

A 61 K 9/10  
B 01 F 17/56  
C 07 H 13/06

識別記号

庁内整理番号

T-6742-4C  
8317-4G  
7138-4C

⑩ 発 明 者 アルウィン・レンゲ

ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/クウヌス、イム・シユルツエーンテン、22

⑪ 発 明 者 メルテン・シユリングマン

ドイツ連邦共和国、ケーニツヒ/クウヌス、シユナイトハイネル・ストラーセ、32アー

⑫ 発 明 者 クリストファー・ジョン・ローウソン

イギリス国、ベルクス、リーディング・アール・ジョー・6・2・キュー・キュー、アーライ、プラムツールズ、4